






**BEST AVAILABLE COPY****Method of producing cellulosic fibres and cellulosic fibres**

**Patent number:** EP0853146  
**Publication date:** 1998-07-15  
**Inventor:** PITOWSKI HANS-JUERGEN (DE); WACHSMANN  
ULRICH-WIGAND DR (DE)  
**Applicant:** AKZO NOBEL NV (NL)  
**Classification:**  
- **international:** D01F2/00  
- **european:** D01F2/00  
**Application number:** EP19970122595 19971220  
**Priority number(s):** DE19971000424 19970109

**Also published as:**

 US5958320 (A1)  
 JP10204719 (A)  
 EP0853146 (A3)

**Cited documents:**

 WO9606207  
 US4246221  
 WO9627700  
 DE2913589

**Report a data error here**

**Abstract of EP0853146**

A process is claimed for the production of cellulosic fibres (I) from a solution of cellulose in a tert. amine oxide (TAO) and optionally water, in which the spun solution is coagulated in at least two stages and then washed and dried. In the coagulation process, the residence time of the fibres in the first precipitation stage (PS1) is adjusted so as only to prevent surface stickiness, after which the fibres are kept in an unstretched state in further precipitation stages (PS), leaving the last stage in a fully coagulated state. Also claimed are cellulose fibres obtained from a solution of cellulose as above, in which the parameter F, as given by the expression:  $F = -0.8754.P - 3.8532.L(004) + 19.2136.L(110) + 0.05395.L(004).P - 1.6483.L(110)^2 + 4.4283.L(004)/L(110)$ , has a value of less than 4, where P = the porosity of the fibres (%), L(110) = crystallite width (nm) and L(004) = crystallite length (nm).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 853 146 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
15.07.1998 Patentblatt 1998/29

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D01F 2/00**

(21) Anmeldenummer: 97122595.8

(22) Anmeldetag: 20.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder:  
• Pitowski, Hans-Jürgen  
63897 Miltenberg (DE)  
• Wachsmann, Ulrich-Wigand, Dr.  
63820 Eisenfeld (DE)

(30) Priorität: 09.01.1997 DE 19700424

(74) Vertreter: **Fett, Günter et al**  
**Akzo Nobel Faser AG,**  
**Kasinostrasse 19-21**  
**42103 Wuppertal (DE)**

(71) Anmelder: **Akzo Nobel N.V.**  
**6824 BM Arnhem (NL)**

**(54) Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern und cellulosische Fasern**

(57) Um cellulosische Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser mit geringer Neigung zur Fibrillierung zur Verfügung zu stellen, werden die Fasern in mindestens zwei Stufen derart koagulierte, daß die Verweilzeit der Fasern in der ersten Fällungsstufe so eingestellt wird, daß bei Verlassen der ersten Fällungsstufe lediglich die Klebrigkeit der Oberfläche der zu Fasern geformten Lösung unterbunden ist und in weiteren Fällungsstufen die Fasern in einem spannungslosen Zustand gehalten werden und beim Verlassen der letzten Fällungsstufe die Fasern durchkoaguliert sind.

Die cellulosischen Fasern weisen eine neue Struktur auf und verfügen neben einer sehr geringen Neigung zur Fibrillierung über eine hohe Anfärbtiefe.

**EP 0 853 146 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser, wobei die durch eine Spinnöse zu Fasern geformte Lösung in mindestens zwei Stufen koaguliert wird und die Fasern anschließend gewaschen und getrocknet werden; sowie cellulosische Fasern.

Ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und Wasser, die auch als Lyocell-Fasern oder Lösungsmittelgesponnene Fasern bezeichnet werden, ist beispielsweise in US-A-4,246,221 beschrieben. In diesem sogenannten Lyocell-Verfahren wird Cellulose in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) gelöst. Die Lösung, die auch noch Wasser und ggf. einen Stabilisator, wie Gallussäurepropylester enthalten kann, wird durch eine Spinnöse in einen Luftspalt zu Fasern oder Filamenten extrudiert und anschließend in einem Fällbad koaguliert. Hinter dem Fällbad befindet sich ein Abzugsorgan, wie eine Galette, über das die Fasern unter Spannung geführt werden. Mit Hilfe von weiteren Galetten werden die Fasern zu den nächsten Behandlungsschritten weitertransportiert. Dies sind in der Regel die Faserwäsche, die Avivierung, die Trocknung und Aufwicklung.

Lyocell-Fasern weisen eine starke Neigung zur Fibrillierung auf. In WO95/30043, WO96/0777, WO96/0779 und EP-A-0 691 426 werden Maßnahmen vorgeschlagen, um die Neigung zur Fibrillierung von Lyocell-Fasern zu vermindern. Diese Maßnahmen umfassen die Zugabe von Additiven zum Koagulationsmittel, die Verwendung von speziellen Gasen im Luftspalt oder die Nachbehandlung der Fasern mit Chemikalien, wie beispielsweise Vernetzungsmitteln. Diese Verfahren haben aber den Nachteil, daß die zusätzlich in den Prozeß eingebrachten Chemikalien im Hinblick auf eine umweltfreundliche Prozeßführung mit speziellen Methoden wieder zurückgewonnen werden müssen, wodurch die Verfahren aufwendiger und kostenintensiver werden.

Auch die WO96/20301 offenbart ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wie Fasern oder Filamenten, aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid. Die gemäß dieser Schrift hergestellten Fasern, die auch eine geringere Neigung zur Fibrillierung aufweisen sollen, haben einen Kern-Mantel-Aufbau. Im Kern der Fasern liegt eine hohe übermolekulare Ordnung mit kleinen, feindispers verteilten Poren vor, und im Mantel liegt eine geringe übermolekulare Ordnung vor mit großen heterogenen Hohlräumen. Der Kern-Mantel-Aufbau der Fasern wird dadurch erreicht, daß die zu Fasern geformte Lösung nacheinander durch mindestens zwei Fällbäder geführt wird, wobei im ersten Fällbad eine langsamere Koagulation der Cellulose gegenüber dem letzten Fällbad erfolgt. Dazu wird beispielsweise als erstes Fällbad ein alkoholisches Bad, wie Hexanol oder eine Mischung Hexanol/Isopropanol eingesetzt. Als zweites Fällbad wird beispielsweise ein wässriges NMMO eingesetzt, wobei das erste Fällbad direkt über dem zweiten Fällbad angeordnet ist. Auch dieses Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Fasern weist den Nachteil auf, daß zusätzliche Chemikalien in den Prozeß eingebracht werden. In den sich der Fällung anschließenden Bädern gelangen neben dem tertiären Aminoxid, das zur Lösungsherstellung eingesetzt wird, auch diese zusätzlichen Stoffe ins Waschwasser.

Das Lyocell-Verfahren ist für seine besondere Umweltverträglichkeit bekannt, da das zur Lösungsherstellung eingesetzte tertiäre Aminoxid fast vollständig zurückgewonnen und wieder der Lösungsherstellung zugeführt werden kann. Der Einsatz weiterer chemischer Substanzen erschwert diese Rückgewinnung und ist somit nachteilig für eine ökonomische Prozeßführung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Lyocell-Fasern mit verringerter Neigung zur Fibrillierung zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Zugabe zusätzlicher Chemikalien nicht erforderlich ist. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, Lyocell-Fasern zur Verfügung zu stellen, die neben einer verringerten Fibrillierung eine im Vergleich zu üblichen Lyocell-Fasern höhere Anfärbtiefe aufweisen.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser gelöst, wobei die durch eine Spinnöse zu Fasern geformte Lösung in mindestens zwei Stufen koaguliert wird und die Fasern anschließend gewaschen und getrocknet werden, und wobei die Koagulation in mindestens zwei Stufen derart erfolgt, daß die Verweilzeit der Fasern in der ersten Fällungsstufe so eingestellt wird, daß bei Verlassen der ersten Fällungsstufe lediglich die Klebrigkeit der Oberfläche der zu Fasern geformten Lösung unterbunden ist und in weiteren Fällungsstufen die Fasern in einem spannungslosen Zustand gehalten werden und beim Verlassen der letzten Fällungsstufe die Fasern durchkoaguliert sind.

Im Unterschied zum Verfahren der WO96/20301, bei dem mindestens zwei Fällbäder eingesetzt werden, die die Löslichkeit der Cellulose in Aminoxid in unterschiedlicher Weise herabsetzen, um einen Kern-Mantel-Aufbau der Faser zu erzeugen, wird beim Verfahren der vorliegenden Erfindung nicht mit Fällmedien gearbeitet, die die Löslichkeit der Cellulose unterschiedlich herabsetzen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird in allen Fällungsstufen mit dem gleichen oder vergleichbaren Koagulationsmitteln, wie wässriges NMMO gearbeitet. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern weisen somit auch nicht den ausgeprägten Kern-Mantel-Aufbau der WO96/20301 auf, sondern weisen diesbezüglich eine Morphologie auf, die der üblicher Lyocell-Fasern entspricht.

Die Celluloselösung wird durch eine beheizte Spinnöse, mit einer Vielzahl von Löchern zu Fasern geformt. Die

geformte Lösung wird anschließend in einem Luftspalt gekühlt und mindestens um einem Faktor 1, vorzugsweise größer als um einen Faktor 4 verstreckt. Die erste Fällungsstufe wird erfindungsgemäß so durchgeführt, daß bei der zu Fasern geformten Lösung lediglich die Klebrigkeit der Oberfläche unterbunden ist. Die Fasern können dazu durch ein hinter der ersten Fällungsstufe angeordnetes Abzugsorgan, wie einer Galette durch ein Fällbad hindurchgeführt werden. Die erforderliche Verweilzeit der Fasern in der ersten Fällungsstufe kann beispielsweise über die Länge bzw. Tiefe eines Fällbades und über die Geschwindigkeit mit der die Fasern durch das Fällbad geleitet werden, also der Spinn-  
geschwindigkeit, eingestellt werden.

Mit abnehmender Verweilzeit des Faserbündels in der ersten Fällstufe kommt es zu einer Zunahme von Verklebungen der Fasern, die nach dem Zusammenführen der einzelnen Fasern zum Garn nebeneinander liegen. Eine derartige Verklebung kann festgestellt werden, in dem ein etwa 10 bis 15 cm langer Abschnitt des Garns in eine mit Wasser gefüllte Schale gelegt wird. Die Fasern schwimmen auseinander und Verklebungen können leicht identifiziert werden. Dieser Test wird mit fünf Garnabschnitten, die nicht direkt hintereinander liegen sollen, wiederholt. Die Anzahl der Verklebungspunkte ist ein Maß für den Grad der Faserverklebung. Für jede Spinn-  
geschwindigkeit und für jeden Titer wird die Anzahl der Faserverklebungen in Abhängigkeit von der Länge bzw. Höhe der ersten Fällstufe ermittelt. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird für jede Spinn-  
geschwindigkeit die Länge bzw. Höhe der ersten Fällungsstufe so ausgewählt, daß maximal eine Faserverklebung auftritt.

Da die Verweilzeit in der ersten Fällungsstufe möglichst gering sein sollte, wird die Optimierung so durchgeführt, daß, wenn für eine vorgegebene Spinn-  
geschwindigkeit die Länge oder Höhe des Fällbades erreicht wurde, bei der maximal eine Verklebung erreicht wird, in einem anschließenden Test noch einmal überprüft wird, ob es bei weiterer Verringerung der Fällbadhöhe oder -länge zu einem Anstieg der Zahl der Verklebungen kommt. Es wird also für eine bestimmte Spinn-  
geschwindigkeit gerade die Verweilzeit in der ersten Fällungsstufe eingestellt, bei der das Kriterium maximal einer Faserverklebung erreicht wird.

Der Begriff "spannungsloser Zustand" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, daß die Fasern maximal unter der Spannung stehen, den sie durch ihr Eigengewicht hervorrufen.

Im vorteilhafter Ausgestaltung des Verfahrens können die Fasern, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Fasern Filamente, also sogenannte Endlofasern, die auch in Form von Hohlfasern vorliegen können, und auch kürzere Fasern, die üblicherweise als Stapelfasern bezeichnet werden, zu verstehen sind, für die weiteren Fällungsstufen, d.h. nach der ersten Fällungsstufe, spannungslos auf einem Siebband abgelegt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als günstig erwiesen, die Koagulation zweistufig durchzuführen, wobei es aber von entscheidender Bedeutung ist, daß in der ersten Stufe nur die Klebrigkeit der Oberfläche der Fasern unterbunden wird und daß die eigentliche Koagulation der Faser in der zweiten Stufe spannungslos erfolgt.

Die Durchkoagulation der Fasern in den weiteren Fällungsstufen, bzw. in der zweiten Fällungsstufe erfolgt nicht in einem separaten Bad, in dem ein weiteres Fällmedium eingesetzt wird, sondern vollzieht sich beispielsweise durch die von den Fasern aus der ersten Fällungsstufe mitgeschleppte Fällbadflüssigkeit.

Um die Durchkoagulation der Fasern im spannungslosen Zustand langsam zu gestalten, ist es vorteilhaft, wenn die Fasern nur wenig Fällbadflüssigkeit aus der ersten Fällungsstufe mitschleppen. In vorteilhafter Ausgestaltung des Verfahrens können die Fasern in den weiteren Fällungsstufen, also beispielsweise auf dem Siebband zusätzlich mit Wasser behandelt werden, um bereits Fällbadflüssigkeit abzuwaschen.

Es ist auch möglich, die Fasern nach der ersten Fällungsstufe über zwei Galetten so zu führen, daß die Fasern zwischen den Galetten frei durchhängen, und wobei die Koagulation in der zweiten Fällungsstufe durch das aus der ersten Fällungsstufe durch die Fasern mitgeschleppte Koagulationsmittel erfolgt. Im Unterschied zu Fasern, die ohne Durchhang und somit unter Spannung über Galetten geführt werden, befinden sich die durchhängenden Fasern in einem spannungslosen Zustand im Sinne der vorliegenden Erfindung. Günstig ist es, wenn der Durchhang in etwa konstant ist. Dies läßt sich durch einfache Regelung der Geschwindigkeit der nachfolgenden Galetten erreichen. Beispielsweise kann die zweite Galette eine geringere Oberflächengeschwindigkeit aufweisen als die erste Galette.

Der Abstand zwischen den beiden Galetten sollte groß sein, beispielsweise in der Größenordnung von 2 m, um den spannungslosen Zustand der Fasern möglichst über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten. Zudem hat es sich auch als günstig erwiesen, wenn die Fasern bei der Trocknung unter einer Spannung von kleiner als 1 cN/tex, bevorzugt in spannungslosen Zustand gehalten werden.

Wie oben bereits ausgeführt, sollen sich die Fasern nur eine sehr kurze Zeit in der ersten Fällstufe befinden. Die Verweilzeit in der ersten Fällungsstufe soll bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nur so lange dauern, bis die Faserdimension fixiert ist und sich eine Haut gebildet hat, die ein Verkleben der Fasern untereinander verhindert. Bevorzugt werden die Fasern daher in einem Zeitraum  $t_f$  kleiner als 0,02 s durch die erste Fällungsstufe geleitet, das sehr vorteilhaft in Form eines Trichterfällbades vorliegen kann, da sich bei einem Trichterfällbad recht einfach die Höhe des Fällmediums einstellen läßt, was für die oben beschriebene Optimierung der Anzahl der Faserverklebungen günstig ist.

Als Fällmedium wird bevorzugt wässriges NMMO mit einer NMMO-Konzentration größer als 10%, insbesondere größer als 15% eingesetzt. Die Temperatur des Fällmediums in der ersten Fällungsstufe ist vorzugsweise kleiner als 15°C, insbesondere kleiner als 8°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft so durchgeführt, daß die Größe  $K_F = t_F \cdot c/T$ , wobei c die Cellulosekonzentration der Lösung in kg Cellulose pro kg Lösung (also kg/kg) darstellt, T der Einzeltiter der Fasern in g/m und  $t_F$  die Verweilzeit in s im Fällbad ist, kleiner als 12 sm/g, vorzugsweise kleiner als 10 sm/g ist. Der Einzeltiter einer Faser wird üblicherweise in dtex angegeben, wobei 1 dtex definiert ist als 1 g/(10.000 m). Eine Faser mit einem Einzeltiter von 2 dtex entspricht somit 2 g/(10.000 m) also  $2 \cdot 10^{-4}$  g/m.

Für die Herstellung der Celluloselösung wird bevorzugt eine Cellulose eingesetzt, die aus einer Mischung von Zellstoffen besteht, die einen unterschiedlichen Polymerisationsgrad (DP) aufweisen. Die Cellulosekonzentration in der Lösung sollte geringer als 15 Gew.%, bevorzugt geringer als 12 Gew.% sein, also entsprechend kleiner als 0,15 bzw. 0,12 kg Cellulose pro kg Lösung.

Wie bereits oben ausgeführt, sollte der spannungslose Zustand der Fasern nach der ersten Fällungsstufe über einen längeren Zeitraum vorliegen. Die Größe  $K_R = t_R \cdot c/T$ , wobei c die Cellulosekonzentration der Lösung in kg/kg darstellt, T der Einzeltiter der Fasern in g/m und  $t_R$  die Verweilzeit in s der Fasern im spannungslosen Zustand ist, sollte daher größer als 110 sm/g, bevorzugt größer als 190 sm/g sein.

Die Aufgabe wird auch durch cellulosische Fasern, hergestellt aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser, gelöst, wobei die Fasern eine Kenngröße F aufweisen, die definiert ist als:

$$F = -0,8754 \cdot P - 3,8532 \cdot L(004) + 19,2136 \cdot L(110) + 0,05395 \cdot L(004) P - 1,6483 \cdot L(110)^2 + 4,4283 \cdot L(004)/L(110)$$

und die kleiner ist als 4, und wobei P die Porosität der Fasern in %, L(110) die Kristallitbreite in nm und L(004) die Kristallitlänge in nm bedeuten.

Bevorzugt ist die Kenngröße F kleiner als 3,3.

Vorzugsweise weisen die Fasern eine Orientierung der amorphen Bereiche  $f_a$  kleiner als 0,46, insbesondere kleiner als 0,39 auf.

Die Kristallitbreite L(110) ist bevorzugt kleiner als 3,5 nm, insbesondere kleiner als 3,2 nm, und die Kristallitlänge L(004) ist bevorzugt kleiner als 14 nm, insbesondere kleiner als 13,5 nm.

Die Doppelbrechung ist bevorzugt kleiner als 0,040, insbesondere kleiner als 0,035, wobei diese an einer trockenen Faser mit einem Durchmesser von kleiner als 15 µm bestimmt wurde.

Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird, weisen die erfindungsgemäßen Fasern nur eine sehr geringe Neigung zur Fibrillierung auf. Der Anfangsmodul der erfindungsgemäßen Fasern ist geringer als der üblicher Lyocell-Fasern, was den Vorteil hat, daß aus den erfindungsgemäßen Fasern hergestellte Gewebe einen weichen Griff besitzen.

Zur Messung der Fibrillierungsneigung der Fasern dient die in Figur 1 schematisch dargestellte Naßscheuertestapparatur. Die Naßscheuertestapparatur besteht im wesentlichen aus den Elementen 1 bis 6, die im folgenden erläutert werden:

In einem PVC-Block 1 werden 50 Fasern 2 fixiert. Die Scheuerbelastung wird dadurch erzeugt, daß die Fasern 2 über einen rotierenden Glasstab 5 mit 6 mm Durchmesser geführt wird, an dem ein Keramikstab 4 mit 2,5 mm Durchmesser befestigt ist. Der Glasstab 5 und mit ihm der Keramikstab 4 rotieren mit 25 Umdrehungen pro Minute. Durch Betropfen mit Wasser 3 werden die durch ein Gewicht 6 von 3 g gestrafften Fasern naß gehalten. Der Naßscheuertest wird zwei Minuten lang durchgeführt. Die mit der beschriebenen Apparatur erzeugte definierte und reproduzierbare Fibrillierung wurde auf einer Skala mit den Noten 1 bis 6 durch mikroskopische Auswertung der gescheuerten, etwa 3 mm langen Faserbereiche beurteilt.

Zur Beurteilung der durch das Scheuern erzeugten Fibrillierung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Begriffe primäre und sekundäre Fibrillierung einzuführen.

Primäre Fibrillierung bedeutet, daß nur an der Faseroberfläche Fibrillen beobachtet werden.

Sekundäre Fibrillierung bedeutet, daß die Fibrillen auch in tieferen Schichten der Fasern beobachtet werden. Je stärker die Sekundärfibrillierung fortschreitet, desto länger und dicker werden die Fibrillen.

Mit den eben beschriebenen Begriffen wurde eine Notenskala von 1 bis 6 definiert. Dabei bedeutet die

- Note 1 keinerlei Fibrillen
- Note 2 schwache Primärfibrillierung
- Note 3 starke Primärfibrillierung
- Note 4 schwache Sekundärfibrillierung
- Note 5 starke Sekundärfibrillierung
- Note 6 die Schädigung der gesamten Faseroberfläche durch Primär- und Sekundärfibrillierung, wie sie an üblichen Lyocell-Fasern beobachtet wird, die nicht speziell behandelt wurden.

Für jedes der nachfolgenden Beispiele wurde der Naßscheuertest jeweils fünfmal durchgeführt und eine mittlere Note berechnet.

Die Strukturdaten, d.h. die Orientierung der amorphen Bereiche  $f_a$ , die Orientierung der kristallinen Bereiche  $f_c$ , Kristalllänge  $L(110)$ , Kristallbreite  $L(004)$  und der kristalline Orientierungswinkel und die Doppelbrechung, der Fasern wurde mit WAXS Wide Angle X-Ray Scattering) also Röntgenweitwinkelstreuungs-Messungen bestimmt. Dazu wurde ein Diffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH (45 kV, 40 mA, Cu K $\alpha$ ) und einem positionsempfindlichen Detektor derselben Firma bestimmt. Die untersuchten Fasern wurden dazu parallel auf Rähmchen gewickelt, und es wurde in Transmission gemessen.

Die Porosität der Fasern berechnet sich aus dem Wasserrückhaltevermögen WRV der Fasern nach folgender Gleichung:

$$P = 1/[1 + (1/((WRV + 1) \cdot \rho_{Cell})) \cdot (\rho_{Wasser}/(1 - (WRV + 1)^{-1}))]$$

wobei  $\rho_{Cell}$  die Dichte von Cellulose (= 1,5 g/ml) und  $\rho_{Wasser}$  die Dichte von Wasser bei 20°C (= 0,998 g/ml) bedeuten. Das Wasserrückhaltevermögen wurde nach der Norm DIN 53814 (2/74) bestimmt.

Als Maß für die Anfärbtiefe wird in den Beispielen der L-Wert in % angegeben. Der L-Wert ist ein Meßwert für eine Reflexion. Je geringer der L-Wert ist, um so höher ist die Farbstoffaufnahme und damit die Anfärbtiefe. Die Bestimmung des L-Wertes erfolgte an einem Strickschlauch, der mit Farbstoff Solophenylblau GL gefärbt wurde. Der L-Wert wurde mit einem CHROMAMETER CR300 der Fa. MINOLTA bestimmt.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden Lyocell-Fasern hergestellt, in dem eine Lösung aus Cellulose, NMMO, Wasser und Gallussäurepropylester als Stabilisator durch eine Spinnöse mit 50 Löchern und einem Lochdurchmesser von 130  $\mu$ m zu Fasern versponnen wurden. Die Düsentemperatur betrug 112°C, bzw. 109°C bei Beispiel 4. Die Fasern wurden in einem Luftspalt von 130 mm Länge, bzw. 135 mm bei Beispiel 4, verstreckt und dabei mit Luft quer zum Faserbündel angeblasen. Als Fällbad wurde ein Trichterfällbad eingesetzt.

#### Beispiel 1

Die Spinnlösung bestand aus 9 Gew.% eines Zellstoffs mit einem Polymerisationsgrad (DP) von etwa 650, 1 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 6000, entsprechend einer Cellulosekonzentration von 0,1 (kg Cellulose/kg Lösung), 77,8 Gew.% NMMO, 12,1 Gew.% Wasser und 0,1 Gew.% Gallussäurepropylester. Nach Durchlaufen des Luftspalts wurden die Fasern in einem Trichterfällbad koagulierte. Die Flüssigkeitshöhe im Fällbad betrug 20 mm, und als Fällbadflüssigkeit wurde 25%iges wässriges NMMO mit einer Temperatur von 5°C eingesetzt.

Die aus der ersten Fällungsstufe austretenden Fasern wurden mit einer Geschwindigkeit von 65 m/min direkt mit einer Galette abgezogen und zu einer zweiten Galette geführt. Die zweite Galette befand sich in einem Abstand von 2 m von der ersten Galette und wurde mit der gleichen Oberflächengeschwindigkeit betrieben. Die Fasern wurden anfangs so an den Galetten angelegt, daß sie einen freien Durchgang zwischen diesen aufwiesen. Nach Verlassen der zweiten Galette erfolgte eine Wäsche, Avivierung und Trocknung der Fasern.

Die Eigenschaften der gemäß diesem Beispiel hergestellten erfindungsgemäßen Fasern werden in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit denen weiterer erfindungsgemäß hergestellter Fasern und gemäß Vergleichsbeispielen hergestellten Fasern zusammengefaßt.

#### Beispiel 2

Cellulosische Fasern wurden wie unter Beispiel 1 ausgeführt hergestellt. Die aus dem Fällbad austretenden Fasern wurden ebenfalls mit einer Geschwindigkeit von 65 m/min direkt nach dem Fällbad mit einer Galette abgezogen und von dort allerdings spannungslos auf ein langsam laufendes Siebband abgelegt. Auf diesem erfolgte nach etwa 2 min eine Behandlung mit Wasser, um das restliche NMMO auszuwaschen. Anschließend wurden die Fasern aviviert und getrocknet und vom Siebband abgezogen und auf eine Spule gewickelt.

#### Beispiel 3

Die Herstellung der Fasern erfolgte wie unter Beispiel 1. Bei diesem Beispiel wurden die Fasern allerdings mit einer Geschwindigkeit von 250 m/min direkt nach dem Fällbad mit einer Galette abgezogen und zu einer zweiten Galette im Abstand von 2 m geführt. Die Geschwindigkeit der zweiten Galette war um 3% geringer als die der ersten Galette, und die Fasern befanden sich in einem spannungslosen Zustand zwischen den beiden Galetten.

**Beispiel 4**

Die Spinnlösung bestand aus 10,5 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 650, 0,9 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 6000, entsprechend einem Celluloseanteil von 0,114, 77,5 Gew.% NMMO, 11 Gew.% Wasser und 0,1 Gew.% Gallussäurepropylester. Nach Durchlaufen des Luftspalts wurden die Fasern in einem Trichterfällbad koaguliert. Die Flüssigkeitshöhe im Fällbad betrug 20 mm, und als Fällbadflüssigkeit wurde 15%iges wässriges NMMO mit einer Temperatur von 5°C eingesetzt.

Die aus dem Fällbad austretenden Fasern wurden mit einer Galette mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen und auf einem Siebband abgelegt. Dort wurden die Fasern spannungslos gewaschen, aviviert und getrocknet. Anschließend wurden sie vom Siebband abgenommen und auf eine Spule gewickelt.

**Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)**

Die Spinnlösung bestand aus 9,6 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 650, 2,4 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 1700, entsprechend einer Cellulosekonzentration von 0,12, 76,9 Gew.% NMMO, 11 Gew.% Wasser und 0,1 Gew.% Gallussäurepropylester. Nach Durchlaufen des Luftspalts wurden die Fasern in einem Trichterfällbad koaguliert. Die Flüssigkeitshöhe im Fällbad betrug 38 mm, und als Fällbadflüssigkeit wurde 5%iges wässriges NMMO mit einer Temperatur von 15°C eingesetzt.

Die aus dem Fällbad austretenden Fasern wurden mit einer Galette mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen und direkt über weitere Galetten zu einer kontinuierlichen Waschstrecke geführt. Bei diesem Beispiel zeigten die Fasern zwischen den Galetten keinen Durchhang, sondern sie wurden in gestrafftem Zustand, also unter Spannung, über diese geführt.

Nach der Wäsche erfolgte ebenfalls kontinuierlich eine Avivierung, Trocknung und Aufwicklung.

**Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)**

Die Spinnlösung bestand aus 10,5 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 650, 0,9 Gew.% eines Zellstoffs mit einem DP von etwa 6000, entsprechend einer Cellulosekonzentration von 0,114, 77 Gew.% NMMO, 11,5 Gew.% Wasser und 0,1 Gew.% Gallussäurepropylester. Nach Durchlaufen des Luftspalts wurden die Fasern in einem Trichterfällbad koaguliert. Die Flüssigkeitshöhe im Fällbad betrug 40 mm, und als Fällbadflüssigkeit wurde vollentsalztes Wasser mit einer Temperatur von 13°C eingesetzt.

Die aus dem Fällbad austretenden Fasern wurden mit einer Galette mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen und wie in Beispiel 5 direkt über weitere Galetten unter Spannung zu einer kontinuierlichen Waschstrecke geführt. Nach der Wäsche erfolgte ebenfalls kontinuierlich eine Avivierung, Trocknung und Aufwicklung.

In der folgenden Tabelle sind die an den gemäß den Beispielen 1 bis 6 hergestellten Fasern erhalten Eigenschaften und Daten zusammengefasst.

Beispiel	1	2	3	4	5	6
c/(kg/kg)	0,10	0,10	0,10	0,114	0,12	0,114
T/dtex	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	1,6
t <sub>F</sub> /s	0,0185	0,0185	0,0048	0,012	0,0228	0,024
K <sub>F</sub> /(sm/g)	8,4	8,4	2,2	6,2	12,4	17,1
t <sub>P</sub> /s	1,8	> 9	0,5	> 6	0	0
K <sub>P</sub> /(sm/g)	818	> 4000	227	> 3000	0	0
Bruchdehnung/%	12,4	17,2	10,3	10,2	7,6	7,2
Festigkeit/(cN/tex)	23,1	20,4	23,0	21,7	38,4	33,0
Modul 0,6%/(cN/tex)	1275	826	1127	779	1654	1454
Doppelbrechung	0,0394	0,0333	0,0351	0,0375	0,0438	0,0453
Kristallinität/%	52,0	53,7	54,7	50,9	52,6	53,4

(fortgesetzt)

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Orientierung kristalline Bereiche $f_c$	0,943	0,873	0,944	0,920	0,961	0,967
Orientierung amorphe Bereiche $f_a$	0,332	0,162	0,121	0,306	0,466	0,506
Orientierungswinkel	29,5	33,7	32,5	30,9	26,3	25,1
Porosität P/%	55,3	59,4	54,1	57,8	47,1	46,2
L(110)/nm	2,9	3,0	3,1	2,9	3,9	4,1
L(004)/nm	13,4	11,5	13,9	13,3	16,0	15,9
Kenngroße F	2,3	0,3	3,2	1,8	5,8	6,2
L-Wert/%	38,7	22,74	31,17	21,5	43,3	41,8
Fibrillationsnote	1,5	1	3	1,5	5,5	6

Die Daten in der Tabelle belegen, daß erfindungsgemäß hergestellte Fasern (Beispiele 1 bis 4) sich durch eine sehr geringe Neigung zur Fibrillisation auszeichnen. Mit Ausnahme des Beispiels 3, wo nur eine Fibrillationsnote von 3 erreicht wird, zeigen die Fasern keinerlei Fibrillen (Beispiel 2), bzw. nur eine geringfügige Tendenz zur Bildung von Primärfibrillen (Beispiele 1 und 4). Die durch die Vergleichsbeispiele (Beispiele 5 und 6) repräsentierten üblichen Lyocell-Fasern zeigen demgegenüber eine starke Sekundärfibrillenbildung.

Die besten Fibrillationsnoten werden bei den Fasern erreicht, die auf dem Siebband spannungslos abgelegt wurden (Beispiele 2 und 4), wobei sich auch zeigt, daß die Fasern, die dabei über einen längeren Zeitraum in dem spannungslosen Zustand gehalten wurden, d.h. länger als 9 s in Beispiel 2, entsprechend einem  $K_R$  von größer als 4000, die besten Ergebnisse ergeben.

Die Daten zeigen auch, daß die erfindungsgemäß hergestellten Fasern einen geringeren L-Wert und somit eine höhere Anfärbtiefe aufweisen als die Fasern der Vergleichsbeispiele. Eine höhere Anfärbtiefe hat bei der Herstellung von Textilien den Vorteil, daß eine schnellere und intensivere Anfärbung möglich ist, und die Möglichkeiten einer gemeinsamen Anfärbung mit anderen Materialien, z.B. in Mischgeweben, erweitert werden.

Die Beispiele belegen damit, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf wirkungsvolle Weise und unter ökonomischer Verfahrensführung, d.h. ohne Einsatz weiterer Chemikalien, Fasern mit extrem geringer Neigung zur Fibrillierung hergestellt werden können. Die erfindungsgemäßen Faser zeichnen sich, wie die in der Tabelle aufgeführten Daten, die mittels Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen bestimmt wurden, belegen, durch eine neue Struktur gegenüber üblichen Lyocell-Fasern aus. Die Festigkeit der erfindungsgemäßen Fasern ist zwar gegenüber der üblicher Lyocell-Fasern geringer, dies ist aber für den Einsatz der Fasern im textilen Bereich nicht nachteilig, da in diesem keine hohen Festigkeiten erforderlich sind. Neben dem oben bereits erwähnten weichen Griff von textilen Flächegebilden, den die erfindungsgemäße Fasern aufgrund ihres niedrigeren Moduls ergeben, wird durch den niedrigeren Modul der Fasern die Verarbeitung bei der Herstellung von Zettel- und Kettbäumen und deren Weiterverarbeitung auf Webstühlen und Wirkmaschinen erleichtert.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser, wobei die durch eine Spinn Düse zu Fasern geformte Lösung in mindestens zwei Stufen koaguliert wird und die Fasern anschließend gewaschen und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Koagulation in mindestens zwei Stufen derart erfolgt, daß die Verweilzeit der Fasern in der ersten Fällungsstufe so eingestellt wird, daß bei Verlassen der ersten Fällungsstufe lediglich die Klebrigkeit der Oberfläche der zu Fasern geformten Lösung unterbunden ist und in weiteren Fällungsstufen die Fasern in einem spannungslosen Zustand gehalten werden und beim Verlassen der letzten Fällungsstufe die Fasern durchkoaguliert sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern für die weiteren Fällungsstufen spannungslos auf einem Siebband abgelegt werden.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern auf dem Siebband mit Wasser behandelt werden.



4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern nach der ersten Fällungsstufe über zwei Galetten so geführt werden, daß die Fasern zwischen den Galetten frei durchhängen, und die Koagulation in der zweiten Fällungsstufe durch das aus der ersten Fällungsstufe durch die Fasern mitgeschleppte Koagulationsmittel erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Galette eine geringere Oberflächengeschwindigkeit aufweist als die erste Galette.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit  $t_F$  der Fasern in der ersten Fällungsstufe kleiner als 0,02 s ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe  $K_F = t_F \cdot c/T$ , wobei c die Cellulosekonzentration der Lösung in kg Cellulose pro kg Lösung darstellt, T der Einzeltiter der Fasern in g/m und  $t_F$  die Verweilzeit in s in der ersten Fällstufe ist, kleiner als 12 sm/g, vorzugsweise kleiner als 10 sm/g ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe  $K_R = t_R \cdot c/T$ , wobei c die Cellulosekonzentration der Lösung in kg Cellulose pro kg Lösung darstellt, T der Einzeltiter der Fasern in g/m. und  $t_R$  die Verweilzeit in s der Fasern im spannungslosen Zustand ist, größer als 110 sm/g, bevorzugt größer als 190 sm/g ist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Fällungsstufe ein Trichterfällbad eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Fällungsstufe ein Fällmedium mit einer Temperatur kleiner als 15°C, bevorzugt kleiner als 8°C eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern bei der Trocknung unter einer Spannung von kleiner als 1 cN/tex, bevorzugt in spannungslosem Zustand, gehalten werden.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmedium wässriges N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) mit einer NMMO-Konzentration größer als 10%, bevorzugt größer als 15%, eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Cellulose eine Mischung aus Zellstoffen eingesetzt wird, die einen unterschiedlichen Polymerisationsgrad (DP) aufweisen.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulosekonzentration in der Lösung kleiner als 15 Gew.%, bevorzugt kleiner als 12 Gew.% ist.

15. Cellulosische Fasern hergestellt aus einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid und ggf. Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kenngröße

$$F = -0,8754 \cdot P - 3,8532 \cdot L(004) + 19,2136 \cdot L(110) + 0,05395 \cdot L(004) \cdot P - 1,6483 \cdot L(110)^2 + 4,4283 \cdot L(004)/L(110)$$

besitzen, die kleiner ist als 4, wobei P die Porosität der Fasern in %, L(110) die Kristallitbreite in nm und L(004) die Kristallitlänge in nm bedeuten.

16. Cellulosische Fasern nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kenngröße F kleiner ist als 3,3.

17. Cellulosische Fasern nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung der amorphen Bereiche  $f_a$  kleiner als 0,46, vorzugsweise kleiner als 0,39 ist.

18. Cellulosische Fasern nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitbreite L(110) kleiner als 3,5 nm ist.

**19.** Cellulosische Fasern nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitlänge L(004) kleiner als 14 nm, vorzugsweise kleiner als 13,5 nm ist.

**20.** Cellulosische Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbrechung kleiner als 0,040, bevorzugt kleiner als 0,035 ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

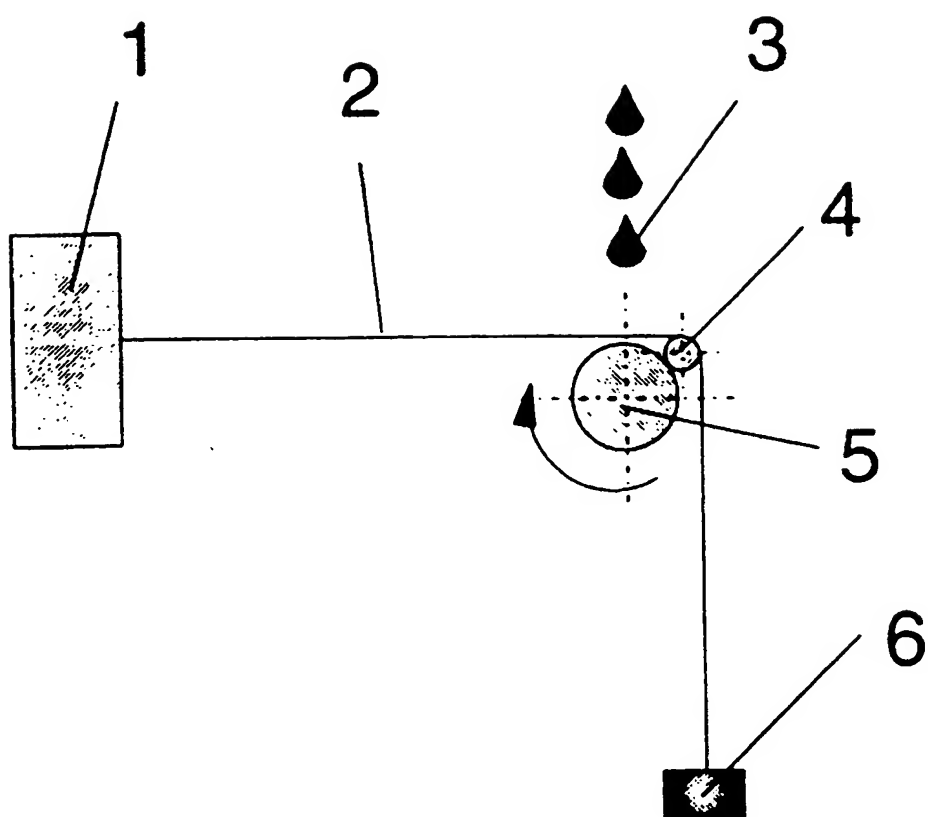


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**